

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-152037

(43)Date of publication of application : 29.11.1979

(51)Int.Cl.

C09J 3/12
C08L 11/00
//C08L 11/00
C08L 61/06
C08L 23/08)

(21)Application number : 53-061232

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 23.05.1978

(72)Inventor : MARUHASHI KIYONOBU
FUJII SHOTARO

(54) VULCANIZABLE HOT-MELT ADHESIVE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a vulcanizable hot-melt adhesive having improved high- temperature bond strength, by adding a multivalent metallic oxide, phenolic resin, and a rubber-like polymer to a liquid polychloroprene having carboxyl groups.

CONSTITUTION: A) A liquid polychloroprene having one or more carboxyl groups in a molecule, a number average molecular weight of 2,000W8,000, and not less than 50 wt. % of a chloroprene monomer unit is blended with B) a multivalent metallic oxide, e.g., magnesuim oxide, C) a thermoplastic phenolic resin having a softening point of 80W180° C, and D) a rubber-like polymer, e.g., thermoplastic urethane rubber to give the desired adhesive. A weight ratio of the ingredient A) to D) is 70W95:5W30. Amounts of the ingredient B) and C) are 1W30 and 50W150 parts by wt. based on 100 parts by wt. of a sum of A) and D) respectively. A gel content of the adhesive is 5W45 wt. % measured by using toluene at 25° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-152037

⑫Int. Cl. ²	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開	昭和54年(1979)11月29日
C 09 J 3/12	CEH	24(5) C 11	6613-4 J		
C 08 L 11/00 //		24(5) B 622	6613-4 J	発明の数	2
(C 08 L 11/00		25(1) B 3		審査請求	未請求
C 08 L 61/06		25(1) C 111.8			
C 08 L 23/08)		25(1) D 18			

(全 8 頁)

⑮加硫性ホットメルト型接着剤及びその製造法

⑯発明者 藤井正太郎
新潟県西頸城郡青海町大字青海
2209番地 電気化学工業株式会
社青海工場内

⑰特願 昭53-61232
⑱出願 昭53(1978)5月23日
⑲発明者 丸橋清信
新潟県西頸城郡青海町大字青海
2209番地 電気化学工業株式会
社青海工場内

⑳出願人 電気化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目4
番1号

明 細 書

1. 発明の名称

加硫性ホットメルト型接着剤及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (A)成分として、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する数平均分子量2000～8000でクロロプレン単量体ユニットが50重量%以上の液状クロロプレン系重合体、(B)成分として、多価金属酸化物、(C)成分として、軟化点が80～180℃の範囲内にある熱可塑性のアルキルフエノール樹脂および/またはテルペンフェノール樹脂及び(D)成分として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、及び熱可塑性ウレタンゴムよりなる群から選ばれた1種または2種以上のゴム状重合体との4成分を必須成分として含有してなり、且つ上記(A)成分対(D)成分の重量による含有割合は70～95対5～30の範囲にあり、そして(A)成分と(D)成分の合計量100重量部に対して

し(B)成分^{±全量}成分1～30重量部及び(C)成分50～150重量部^{±全量}しており、且つ25℃のトルエン中にて測定されるゲル含量が5～45重量%の範囲にあることを特徴とする加硫性ホットメルト型接着剤。

- 分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する数平均分子量2000～8000で、クロロプレン単量体ユニットが50重量%以上の液状クロロプレン系重合体70～95重量部とエチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン及び熱可塑性ウレタンゴムよりなる群から選択された一種又は二種以上のゴム状重合体5～30重量部及び上記液状クロロプレン系重合体とゴム状重合体の合計量100重量部に対して、多価金属酸化物1～30重量部と軟化点が80～180℃の範囲内にある熱可塑性のアルキルフエノール樹脂及び/又はテルペン・フェノール樹脂50～150重量部を含む配合物を、25℃のトルエン中にて測定される配合物中のゲル含量

が5～45重量%になるまで上記樹脂の融点以上の温度で熱処理することを特徴とする加硫性ホットメルト型接着剤の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、カルボキシル基含有の液状クロロプレン系重合体、特定ゴム状重合体、多価金属酸化物、及び熱可塑性フェノリック樹脂を必須成分としてなる加硫性ホットメルト型接着剤及びその製造法に関する。

従来より知られたホットメルト型接着剤は、初期接着力と接着作業性は優れているが、高温での接着力が著しく低い欠点を有しており、これらの基本的特性を全て満足するホットメルト型接着剤の開発が当業者間の久しく願望するところであった。

かかる背景の下において、例えば特公昭51-30898、特開昭51-114438及び特開昭53-21236などには高温接着性の改善された反応性ホットメルト型接着剤が提案されているが、これらはいずれもイソシアネート基を有す

(3)

と(B)成分として、多価金属酸化物、(C)成分として、液状クロロプレン系重合体と混和し且つ多価金属酸化物とキレート形成可能な熱可塑性フェノリック樹脂、と(D)成分としてこれらと混和し得る特定のゴム状重合体を必須成分として含有する配合物を熱処理する際に(A)、(C)、(D)の各成分の相互混和、(A)成分および/または(C)成分と多価金属とのキレート形成の促進、と同時に、(A)、(D)および/または(C)の各成分の部分的な加硫または共加硫を行い、25℃のトルエン中で測定されるゲル含量が5～45重量%の範囲となる様に加硫度をコントロールしたホットメルト型接着剤である。本発明により得られる接着剤の特徴およびその所以は次の如くにまとめられる。

(1) 作業性が優れている。

部分加硫されたものを通常成型品の形で実用に供するので、表面粘着性が小さくブロッキングを起こしにくく、またゴム弾性を有していることよりハンドリングの際に衝撃や屈曲により折れにくい。反面150℃以上の高温では速か

(5)

るウレタンプレポリマーまたはイソシアネート化合物の反応性を利用するタイプであり、液状クロロプレン系重合体の反応性を利用したかかる接着剤は知られていなかった。

本発明者は特定液状クロロプレン系重合体とこれと混和しうる特定の樹脂と常温ゴム状体及び多価金属酸化物とのブレンド系における金属キレート形成と加硫挙動につき研究を行った結果、これらのブレンド系の加硫度をコントロールすることにより、優れた高温接着力を有し、作業性及び常温接着性にも優れた反応性ホットメルト型接着剤を見出すに至ったものである。

本発明は、塗布時の作業性及び常温接着性が優れているのみならず、従来のゴム系ホットメルト型接着剤では到底なし得なかつた優れた高温接着力を有する、加硫性ホットメルト型接着剤を提供することを目的とするものである。

本発明は、(A)成分として多価金属酸化物の存在下でキレート形成と同時に加硫促進可能なカルボキシル基を有する液状クロロプレン系重合体、

(4)

に熱溶解し被着体に対し良好な濡れを示し、自然冷却により短時間で固化するので、接着作業が簡便である。

(2) 常温接着力が優れている。

剥離、剪断いずれの接着強度にも優れている。このことは液状クロロプレン系重合体が金属酸化物と容易にキレート形成すること、金属酸化物またはこれと加硫促進剤との存在下で該液状クロロプレン系重合体またはこれと該ゴム状重合体(D)が部分加硫されていること、相溶性のよい樹脂が混和していることなどが相乗的に作用していることを示している。

(3) 高温接着力が優れている。

ホットメルト時の作業性を維持する範囲で適度に部分加硫されていること、及び該液状重合体および/または該樹脂と金属酸化物とのキレート化合物が形成されていることなどが高温に於ける接着力、高温時の耐クリープ性に寄与している。

本発明による接着剤は25℃のトルエン中で測

(6)

定したゲル含量が5〜45重量%の範囲にあるが、このゲルは単に液状クロロプレン系重合体またはこれとゴム状重合体の加硫物のみではなく樹脂を含むゲルであることが確認されたことより接着剤の製造過程で液状クロロプレン系重合体またはゴム状重合体と樹脂との化学的または物理的な結合が起きていることが明らかであり、これによつて高温接着力が予想以上に改善されるのである。事実本発明と同様な配合物から加硫処理せずにホットメルト接着剤とした場合、トルエンに実質的に溶解し、高温接着力が著しく低下する。

以上の特徴により、本発明による接着剤は金属、木材、紙、コンクリート、石綿スレート、ガラス、熱可塑性樹脂、ゴムなどの幅広い素材に対し有効な接着力を示し、特に80〜100℃に於ける高温接着力が既知の反応性ホットメルト型接着剤に比較して極めて優れていることより自動車、車輛、船舶、航空機等の耐熱接着性を要求される分野に好適である。

次に本発明の接着剤を構成する(A)、(B)、

(7)

での接着力が著しく低下する欠点を有する。

(c) 数平均分子量が8,000を超える場合

常温付近での粘度が高くなり該重合体自身の作業性が低下するのみならず、金属酸化物または加硫促進剤存在下での熱キュアが速くなり接着剤の熔融粘度も高くなり、全体がゲル化の傾向を示すため実用上好ましくない。

該重合体の製造方法は特に制限はなく、例えばクロロプレン単量体をこれと共重合し得る不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸の如き単量体と共重合する方法、クロロプレン単量体を単独またはこれと共重合し得る単量体、例えばスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル等の如きビニル系単量体、イソプレン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの如きジエン系単量体と共にチオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、

(9)

特開昭54-152037(3)

(C)、及び(D)の各成分について詳細に説明する。

(A) 成分：液状クロロプレン系重合体

分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する数平均分子量2,000〜8,000の低分子量重合体でその構成単位であるクロロプレン単量体ユニットが50%以上のものと定義される。該重合体のカルボキシル基量或は分子量が上記の範囲を逸脱する場合は以下に示す如き難点を生じ、好ましくない。

即ち(a) 分子中のカルボキシル基が1個未満の場合

金属酸化物の存在下での該重合体のキレート形成能が不十分となり、固型の弾性体を形成しにくい傾向があり、樹脂に対する可塑性改善の効果が小さくなる。

(b) 数平均分子量が2,000未満の場合

金属酸化物とのキレート形成は可能であるが、該重合体の加硫が実質的に進まなくなる傾向があるために、高温

(8)

チオリンゴ酸の如きメルカプトカルボン酸の存在下に重合または共重合する方法などが通常実施されるが、後者の場合はカルボキシル基が重合体の末端に導入されるため、金属酸化物とのキレート形成には好ましい。またメルカプトカルボン酸存在下にクロロプレン単量体と不飽和カルボン酸とを共重合する方法によればカルボキシル含量の多い液状重合体を得ることが可能である。本発明で用いる該液状重合体の1分子鎖当たりのカルボキシル基の数は平均して1〜2.5程度であり、重合体組成としてはクロロプレンユニットが50重量%以上である。

(B) 成分：多価金属酸化物

該液状クロロプレン系重合体および/または該樹脂とのキレート形成と同時に該液状クロロプレン系重合体または該ゴム状重合体の加硫促進剤としての効果を出すために添加される本発明の必須成分である。本発明では酸化亜鉛または酸化マグネシウムが好適である。一般的にはゴム用配合薬品として使われる亜鉛華、マグネ

(10)

シア或は酸化亜鉛または酸化マグネシウムを含む金属複塩などがある。

これら金属酸化物の添加量は、前記(A)成分の液状クロロプレン系重合体と(D)成分のゴム状重合体の合計量100重量部に対し1~30重量部が好ましく、この範囲を逸脱する場合は上記キレート形成が不十分となるか、接着剤配合物の増粘または分散不良を来す傾向がある。

(C) 成分：樹脂

本発明で用いる樹脂は、該液状クロロプレン系重合体と混和しうるもので、かつその軟化点が80℃~180℃の範囲内にある熱可塑性のアルキルフェノール樹脂及び/またはテルペンフェノール樹脂に限定される。即ち多価金属酸化物とキレート化合物を形成しうるフェノール系樹脂を用いることにより、該液状重合体と多価金属酸化物とのキレート形成と相まつて、本発明で目的とする高温接着力の著しい向上に寄与するのである。該液状重合体と混和しない樹脂を用いる場合は、液状重合体配合効果が著しく

(11)

SP559, SP566, 荒川化学工業(株)のタマノル800、タマノル801(各々商品名)の如き熱可塑性のテルペン・フェノール樹脂。これら熱可塑性フェノール樹脂またはテルペンフェノール樹脂の使用量は、前記液状クロロプレン系重合体(A)とゴム状重合体(D)の合計量100重量部に対して50~150重量部の範囲に限定され、この範囲を逸脱する場合は得られる接着剤の常温或は高温での接着力が著しく低下する傾向があり好ましくない。

(D) 成分：特定のゴム状重合体

エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、及び熱可塑性ウレタンゴムのうちより選ばれる1種または2種以上のゴム状重合体を、本発明の必須成分として前記液状クロロプレン系重合体70~95重量部に対し、5~30重量部を用いることにより、得られるホットメルト型接着剤の作業性、表面粘着性、低温での可撓性、常温接着力などを改善するものである。該ゴム状

(13)

特開昭54-152037(4)

低下し、接着強度が得られなくなる傾向がある。用いる樹脂の軟化点が80℃に満たない場合は高温における樹脂自体の凝集力が弱いために、耐熱接着力が保証できない傾向にあり、逆に180℃を超える高い軟化点の樹脂を用いる場合はホットメルト型の接着剤とする場合に作業性が著しく低下する。

本発明で用いられる樹脂の具体例としては下記の好適な群を含む。

住友デユレズ(株)社製のスミライトレジンPR-12603、ハーキュレス(米)社のピコフェノリック樹脂LTP-100, LTP-115, LTP-135、スケネクタダイ・ケミカルズ(米)社のスケネクタダイ-8P-25、住友化学工業(株)社のタツキロール160、ユニオンカーбайд(米)社のORR-0709(各々商品名)の如き熱可塑性のフェノール樹脂およびアルキルフェノール樹脂、安原油脂工業(株)のY8ポリスター#2000シリーズ、スケネクタダイ・ケミカルズ(米)社のスケネクタダイ-

(12)

重合体を実質的に非加硫状態で利用しても部分加硫状態で利用することも可能である。これらゴム状重合体は非加硫状態では、熱可塑性であるから、非加硫かまたは部分加硫状態では高温下で熱溶解させることが可能であり、また必要に応じて、加硫促進剤の添加により該ゴム状重合体の加硫度を上げることが可能である。該ゴム状重合体の添加量が上記の範囲未満の場合は、接着剤の低温~常温の可撓性がより小さくなりその結果低温での耐衝撃性、常温接着力が低下し、また上記範囲を超える場合は、接着剤のホットメルト性、または熱溶解物の作業性が著しく劣る傾向があり好ましくない。

本発明による接着剤は、上記重量混合比の配合物を、用いる樹脂の融点以上の温度で熱処理しこの間に(1)液状クロロプレン系重合体とゴム状重合体と樹脂との混和、(2)液状クロロプレン系重合体および/または樹脂と多価金属酸化物とのキレート形成の促進、及び(3)液状クロロプレン系重合体、ゴム状重合体および/または樹

(14)

脂の部分的な加硫または共加硫の(1)~(3)を同時に行い、且つこの熱処理は得られる接着剤の25℃のトルエン中にて測定されるゲル含量が5~45重量%の範囲になるまで行なうことに依り製造される。ここに於ける技術的ポイントは、液状クロロプレン系重合体、ゴム状重合体および/または樹脂の加硫度を接着剤のゲル含量5~45重量%の範囲に調節するところにある。ゲル含量がこの範囲未満の場合、得られるホットメルト接着剤は作業性及び常温接着力は良好であるが、高温接着力が極端に低下する難を有し、またゲル含量がこの範囲を超える場合は溶融粘度が著しく大となるかまたはホットメルト性を失い実用上作業困難となり易い。

従つて、得られる接着剤のゲル含量をコントロールするためには、該配合物の加硫度を充分に管理する必要があり、例えばJBRキユラストメーターの如きオシレーティング・レオメータを用い、そのトルク値の変化より適正な加硫度を得るための加硫条件を設定することが可能である。

(15)

ンブラック、二酸化チタンの如き充填剤、石油系油剤、タール類、フタル酸エステル¹⁾の如き軟化剤、エチレンチオ尿素²⁾、トリメチルチオ尿素、ジオルト・トリルグアニジン、ジカテコール・酢酸のジオルト・トリル・グアニジン塩の如き加硫促進剤、ストレートアスファルト、ブローンアスファルトの如き添物、ヒンダード・フェノールの如き酸化防止剤などを配合することも可能である。

本発明を具体的に説明するために以下に実施例及び比較例を示す。此處で用いられる部及び%は全て重量によつて表わされる。またこの実施例、比較例に於いて用いられた液状クロロプレン系重合体は第1表記載のものである。

(17)

特開昭54-152037(5)

本発明によるホットメルト型接着剤の実施態様としては、熱プレス、押出機またはロールコーターなどにてシート状、ヒモ状またはフィルム状等の成型品となした後、熱融着またはアプリケーションにて施工するか、熱溶融物をアプリケーションまたは直接ヘラなどにて被着体に付けて貼り合わせるかすればよいが、前者の成型品を用いる施工法が作業性の面より簡便である。該接着剤の使用温度は、その配合、原材料の種類などにより変動するので一概に言えないが通常100~250℃、好ましくは120~180℃程度の範囲にある。

被着体に塗布された接着剤は自然冷却により急激に固化するので、塗布後数秒以内に貼合すべき他の基材と積層し、且つこの時圧力を加えることが望ましい。貼合させた後、接着剤の温度が50℃以下になれば、充分な接着強度が得られる。本発明の接着剤は積層用バインダー、ライニング材、補修用シーラ材等にも好適に利用できる。

また実用上、要すれば通常のコンパウンド成分である炭酸カルシウム、シリカ、クレー、カーボ

(16)

第 1 表

名	重 合 体	カルボキシル基 ¹⁾ %	数平均 分子量 ²⁾	-COOH ³⁾ 官能性
A	クロロプレン重合体	1.39	3,500	1.08
B	クロロプレン (2,3-ジクロロ)共重合体 ブタジエン-1,3	1.51	3,780	1.10
C	クロロプレン (メタクリル)共重合体	2.17	4,250	2.05
D ⁴⁾	クロロプレン重合体	0.56	8,300	1.03

(註) 1) 中和滴定法による測定値。

2) エブリオメーターによる測定値。

3) 重合体1分子相当りのカルボキシル基の数を表わす。

4) 重合体Dは比較試料である。

5) 重合体製造処方

単量体 100重量部

(但しBはクロロプレン90重量部

と2,3-ジクロロブタジエン-1,

3 10重量部、Cはクロロプレン

(18)

95重量部とメタクリル酸5重量部)
 メルカプトカルボン酸 0.2~10重量部
 α , β -アジビス-2,4-ジメチルパレロニトリルまたはアジビスイソブチロニトリル 0.5重量部
 重合温度 50~100℃

また、この実施例、比較例に於いて示される接着剤の性能、ゲル含量は以下の測定法に依るものである。

(1) 接着力

厚さ2mmの接着剤シートを被着体の間に挟み、これを150~200℃の温度にて20~60秒加熱溶解し直ちにハンドローラーで圧着、冷却し、15分経過後の接着力をインストロン型オートグラフ引張試験機を用いて測定、但し引張速度は180℃剥離の場合は50mm/分、剪断の場合は2.5mm/分とした。

(2) ゲル含量

試料5gを2~3mm角に碎断し、これを300gのトルエン中に25℃にて72時間浸漬する。この間時々静かに全体を攪拌する。次いでゲル

(19)

(註) 1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、パイエル社(西独)商品名

2) 熱可塑性フェノール樹脂、軟化点約155℃、住友デユレズ社商品名

3) 重合体A/レバダレン450=1/1のマスターバッチの形で配合した。

常温接着力 銅板/アルミ 剥離強度: 10.4kg/25mm
(25℃) 銅板/銅板 剪断強度: 42kg/cm²

高温接着力 銅板/アルミ 剥離強度: 9.6kg/25mm
(80℃)

ゲル含量: 34.2%

実施例2

下記配合処方に準じて実施例1と同様にシート状の接着剤を調製し、そのホットメルト性、接着強度及びゲル含量を測定した結果を第2表にまとめて示した。此処に試験片3, 4はゲル含量が5%未満、即ち加圧度が低すぎる接着剤およびゲル含量が45%を超えた即ち加圧度が大きすぎる接着剤を用いた場合の比較例を示す。これらの例に於いては高温接着力が出ないか、または作業

(21)

特開昭54-152037(6)
 分を分別し、20℃×48時間風乾した後、更に30mmHg程度の減圧下65℃で48時間乾燥しゲル分を秤量し、これよりゲル含量(重量%)を求める。

実施例1

下記配合処方に準じてペイントミル上にて混練して得た配合物を厚さ2mmの金型内にとり150℃にて30分間プレス加圧を行い表面粘着性のない可撓性を有するシート状の接着剤を得た。このものは優れたホットメルト性を示し、接着強度とゲル含量は次の如くであつた。

配合処方:

重合体A	90(部)
レバダレン450 ^{1),3)}	10
亜鉛華	5
マグネシア	4
ハードクレ-	30
含水硅酸	5
スミライトレジンPR-12603 ²⁾	80
トリメチルチオ尿素	1

(20)

性が失われていることが明らかである。

第2表

試験片	1	2	3	4
配合				
重合体B	95	80	90	90
レバダレン450	5	20	10	10
亜鉛華	5	5	5	5
マグネシア	4	4	4	4
ハードクレ-	30	30	30	30
含水硅酸	5	5	5	5
スミライトレジンPR-12603	75	100	75	75
エチレンチオ尿素	1	1	-	5
加圧				
温度(℃)×時間(分)	150×60	150×60	150×60	160×50
接着剤				
(1)ホットメルト性: 150℃	○	○	○	×
: 180℃	○	○	○	×
(2)常温接着力(25℃)				《接合不可》
Fe/Al 剥離強度(kg/25mm)	7.3	9.1	8.5	-
Fe/Fe 剪断強度(kg/cm ²)	40	41	50	-
(3)高温接着力(80℃)				
Fe/Al 剥離強度(kg/25mm)	6.1	7.8	0.1	-
(4)ゲル含量(%)	42.0	33.6	1.0	48.2

(22)

特開昭54-152037(7)

(註) 1) ホットメルト性: 加熱により流動し表面粘着性となるもの: ○
加熱により軟化はするが表面粘着性とならないもの: ×

(以下同様に表記する)

実施例 3

重合体 B の代りに重合体 O, D を用いた以外は実施例 1 と全く同様にしてシート状の接着剤を調製し、そのゲル含量、接着剤特性を評価した結果を第 3 表に示した。此処に試験 6 は数平均分子量 8,000 を越える液状クロロプレキシ系重合体を用いた場合の比較例であり、全体がゲル化したためホットメルト性を示さなかつた。

第 3 表

試験 6	5	6
重合体	O	D
(1) ホットメルト性: 150℃	○	×
(2) 剥離強度 (Po/AE, kg/25mm)		(粘着不可)
25℃	7.5	-
80℃	8.8	-
(3) ゲル含量	41.1	55.0

(23)

実施例 4

下記配合処方に準じて得たシート状接着剤を調製し、実施例 2 と同様にしてホットメルト性、接着強度を評価した結果を第 4 表に示した。此処に試験 10, 11 は本発明で言うゴム状重合体を含めぬかまたは限定使用量以上用いた場合の比較例を示す。この結果よりゴム状重合体の適正量の配合では得られる接着剤の低温特性を改善するが、適正範囲を超えた場合には作業性または接着強度に著しいマイナス効果を及ぼすことが明らかである。

(24)

第 4 表

試験 6	7	8	9	10	11
配合					
重合体 B	90	90	90	100	50
エラストレン 301 AB (1)	10	-	-	-	-
ハイパロン 40 (2)	-	10	-	-	50
エスタン 5740 X (3)	-	-	10	-	-
亜鉛華	5	5	5	5	5
マグネシア	4	4	4	4	4
ハードクレ-	30	30	30	30	30
含水硫酸	5	5	5	5	5
タマノル 801 (4)	80	80	80	80	80
トリメチルチオ尿素	1	1	1	1	1
加硫	150X30	150X40	150X45	150X60	150X60
温度 (°C) × 時間 (分)					
接着剤					
(1) 低温可塑性 ⁵⁾ (5°C)	○	○	○	×	○
(2) ホットメルト性: 150°C	○	○	○	○	×
(3) 接着力 (Po/AE, kg/25mm)					(粘着不可)
0°C	7.0	7.0	6.9	1.8	-
25°C	8.9	8.5	7.2	5.6	-
80°C	7.0	7.2	6.8	5.1	-
(4) ゲル含量 (%)	32.4	45.0	50.6	58.8	59.8

(25)

(註) 1) 塩素化ポリエチレン、昭和電工、商品名

2) クロムスルホン化ポリエチレン、デューボン社 (米) 商品名

3) 熱可塑性ウレタンゴム、B. E. グッドリッチ社 (米) 商品名

4) テルペン・フェノール樹脂、旭川化学工業 (株) 商品名

5) 接着剤シートの折曲げテストにより評価 ○ 可塑性あり、折れない
× 不足、折れる

実施例 5

実施例 1 で得た接着剤をテスト用押出機にかけ 160℃ にて 2.5 mm φ のノズルより押出しロープ状の接着剤を得た。このものはゲル含量 37.9 % であつた。この接着剤を 180℃ にてメルトさせ、銅板またはアルミ板に塗布、圧着し 15 分後の接着強度を測定した結果は次の如くなり、極めて優れた高温接着力を示した。

剝離強度 (Fe/Al, kg/25mm)

25℃	10.1
60℃	13.3
80℃	10.2
100℃	4.8

剪断強度 (Fe/Fe, kg/cm²)

25℃	46.3
80℃	11.2

実施例 6

実施例 5 で得た銅板/アルミ板の接着テストピースを用い、ASTM D-816 に準じた方法により 60℃ と 80℃ での高温耐クリープ性を試験した

(26)

特開昭54-152037(8)

ところ、いずれも 1 ヶ月経過後においても、殆んどクリープが認められなかつた。

比較例

亜鉛華とマグネシアを添加しない以外は実施例 1 と全く同様な配合、熱処理を行い、シート状接着剤を調製し、接着力とゲル含量を求めた結果は次の如くであつた。即ち、多価金属酸化物を配合しない場合は本発明で言う性能が得られないことが明らかである。

常温接着力: Fe/Al 剝離強度, kg/25mm: 0.5

(25℃)

高温接着力: Fe/Al 剝離強度, kg/25mm: 0

(80℃)

ゲル含量: 2.5 %

特許出願人 電気化学工業株式会社

(27)